

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-075490
 (43)Date of publication of application : 22.03.1989

(51)Int.Cl. C07D493/04
 C08K 5/15
 C08K 5/15
 C08K 5/15
 C08L 23/00

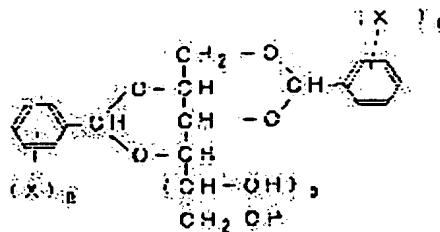
(21)Application number : 62-233537 (71)Applicant : NEW JAPAN CHEM CO LTD
 (22)Date of filing : 16.09.1987 (72)Inventor : KOBAYASHI TOSHIAKI
 MOTOMATSU KEIKO

(54) STABILIZED DIBENZYLIDENESORBITOLS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound for resin modifier, etc., stabilized by adding an alkaline compound and radical inhibitor to dibenzylidenesorbitols, reduced in coloration on heating at an amount of reduced stabilizer and suppressed in occurrence of aldehyde by decomposition.

CONSTITUTION: The stabilized and aimed compound is obtained by dispersing dibenzylidenesorbitols [e.g. 1,3:2,4-bis(methylbenzylidene)sorbitol] expressed by the formula (X and X' are H or 1W3C alkyl, 1W3C alkoxy or halogen; m and n are integer of 1W5; p is 0 or 1) into a mixed solvent of cyclohexane/ acetone, adding an alkaline compound (e.g. sodium stearate) and/or radical inhibitor (e.g., 2,6-di-tert.-butyl-p-cresol) in the range 10ppmW10wt.% based on total amount thereto, stirring the mixture and evaporating and removing the solvent.



⑪ 公開特許公報 (A) 昭64-75490

⑥Int.Cl.
C 07 D 493/04
C 08 K 5/15
C 08 L 23/00

識別記号
CAA
CAJ
CAM
KET

厅内整理番号
A-8615-4C
6845-4J
6845-4J
6845-4J
7224-4J

⑪公開 昭和64年(1989)3月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑫発明の名称 安定化されたジベンジリデンソルビトール類

⑬特願 昭62-233537

⑭出願 昭62(1987)9月16日

⑮発明者 小林 稔明 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内

⑯発明者 本松 恵子 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新日本理化株式会社内

⑰出願人 新日本理化株式会社 京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地

明細書

1. 発明の名称

安定化されたジベンジリデンソルビトール類

2. 特許請求の範囲

- (1) アルカリ性化合物及び/又はラジカル禁止剤を添加してなることを特徴とする安定化されたジベンジリデンソルビトール類。
- (2) アルカリ性化合物及び/又はラジカル禁止剤の添加量が、全量で 10 ppm ~ 10 重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のジベンジリデンソルビトール類。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、安定化されたジベンジリデンソルビトール類に関する。

[従来の技術とその問題点]

ジベンジリデンソルビトール類（以下「DBS類」と略称する。）は、結晶性ポリオレフィン系樹脂の改質剤として賞用され、剛性の改良や成形サイクルの短縮に有効で、かつ成形物の透明性を

向上せしめる等画期的な特性を有するものである（高分子加工、第35巻、第1号、30~35頁（1986））。

しかしながら、従来のDBS類はそれ自体熱安定性に欠ける傾向にあり、そのため、通常の加工方法により、例えばポリオレフィン系樹脂に核剤として配合し加熱成形した場合には、加熱成形時にDBS類自体が分解して臭気が発生し、更に成形物が着色する等の問題点が指摘されていた。

斯かる問題点は、成形加工時の作業環境上や食品包装材等の無良品が要望される用途面において大きな障害となっており、その対策として、例えば樹脂中に脂肪族金属塩等の安定剤を予め若しくは同時に配合する方法が提案されている（特開昭58-104933号、特開昭62-55360号）。検討の結果、当該方法によって一定の改善は認められるものの、単に熱安定剤を樹脂に配合するのみではDBS類の分解を充分抑制することは困難であった。

又、脂肪族金属塩等の塩素捕捉性を有する安定

剤でその表面の一部(50%以上)若しくは全面を層状に被覆したDBS類も提案されており(特開昭62-50355号、特開昭62-138545号)、当該技術に係る安定剤の配合比率としては、DBS類と当重量以上が推奨されている。

係る方法を適用することにより、DBS類の分解抑制に対し一定の効果が認められるものの、尚、十分とはいえない。しかも、例えば食品包装材のごとき衛生面で充分留意しなければならない用途分野においては、安全な添加剤であってもその添加量はできるだけ少量であることが望ましい。

本発明者らは、適用する樹脂の加熱成形時に生ずるDBS類の熱分解を、より少量の安定剤を適用することにより抑制し、作業環境を改善するとともに、衛生面においても問題のない成形物を調製しうるDBS類を提案すべく鋭意検討の結果、特定の化合物が所望の効果を有することを見い出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、より優れた安定効果を有する

ここで芳香族アルデヒド類としては、ベンズアルデヒド、炭素数1～3のアルキル基が1～5個置換したベンズアルデヒド置換体、ハロゲン原子が1～5個置換したベンズアルデヒド置換体、炭素数1～3のアルコキシ基が1～5個置換したベンズアルデヒド置換体並びにそれらの任意の割合の混合物が例示される。

又、多価アルコールとしては、ソルビット、キシリット等の糖アルコール並びにそれらの任意の割合の混合物が例示される。

得られる化合物には、芳香族の各置換基の種類や数が異なる非対象型あるいは同一の対象型並びにそれらの混合物はいうに及ばず、ソルビット誘導体、キシリット誘導体の任意の混合物も含まれる。

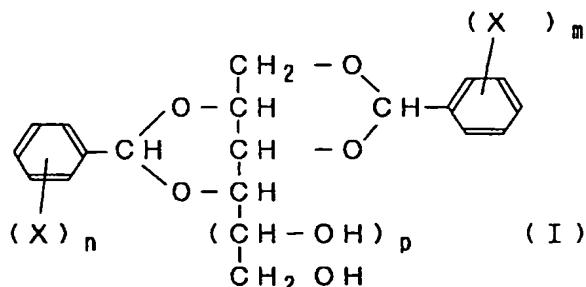
安定剤としてDBS類に添加されるアルカリ性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリやクエン酸、コハク酸、安息香酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等に例示される脂肪酸、エチレンジア

化合物により安定化されたDBS類を提供することを目的とする。

[問題点を解決するための手段]

本発明に係るDBS類は、アルカリ性化合物及び／又はラジカル禁止剤が添加されることにより安定化されたことを特徴とする。

本発明に係るDBS類とは、芳香族アルデヒド類と5価以上の多価アルコールとの縮合物であつて下記の一般式(I)で表わされる化合物である。



(式中X、X'は夫々水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、ハロゲン原子を示し、同一であってもよい。m、nは1～5の整数、pは0又は1を示す。)

ミンテトラ酢酸（以下、「EDTA」と略称する。）等の有機酸の、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アルミニウム塩、亜鉛、錫等に例示される重金属塩等が例示される。

同じくラジカル禁止剤としては、ビスフェノールA、アチルヒドロキシアニソール（以下、「BHA」と略称する。）、2,6-ジ-*tert*-アチルヒドロキシトルエン（以下、「BHT」と略称する。）、ポリメリックヒンダードフェノール類等のフェノール系化合物やトリス（ノニルフェニル）フォスファイト等のリン系化合物が例示され、なかでもポリメリックヒンダードフェノール系化合物は奏効上優れたものである。

ポリメリックヒンダードフェノール系化合物として具体的には、

2,6-ジ-tert-ブチル- α -クレゾール、
2,6-ジ-tert-ブチル-フェノール、
4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチル
フェノール)、
2,6-ジ-tert-ブチル- α -ジメチルアミノ-

D-クレゾール、
 2,6-ジ-tert-ブチル-D-エチルフェノール、
 2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノール、
 トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、
 トリス[β-(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル-オキシエチル]イソシアヌレート、
 1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、
 1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、
 6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニノ)-2,4-ビスオクチル-チオ-1,3,5-トリアジン、
 テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(以下、「イルガノックス1010」

る。

(2) DBS類を適当な媒体に分散させ、同時に所定量の安定剤を均一に混合して、その後凍結乾燥する。

斯かる処理方法において適当な分散媒体としては、炭素数1~3に例示される低級アルコール又はそれらの含水物、アセトン、メチルエチルケトン又はそれらの含水物、テトラヒドロフラン、ジオキサン並びに上記化合物とヘキサン等の飽和炭化水素、シクロヘキサン等の脂環式飽和炭化水素及びベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素からなる群から選ばれる1種若しくは2種以上の混合物が例示される。

本発明に係るDBS類は、ポリオレフィン系樹脂等に適用される核剤として有用である。ここでポリオレフィン系樹脂とは、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状ポリエチレンをも含む低密度ポリエチレン、ポリエチレン含有量が50%以上の共重合体、ホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、

と称する。)

N-Oクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマミド、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステル、2,2-チオージエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等が例示される。

上記のアルカリ性化合物又はラジカル禁止剤は、夫々単独若しくは2種以上を混合して使用され、両者を併用することも可能であり、その添加量は、製品に対して全量で10ppm~10重量%、好ましくは100~5,000ppmである。

具体的な処理方法を以下に例示するが、当該処理方法は、本発明に係る効果を奏する限り、これに限定されるものではない。

(1) DBS類を適当な媒体に分散させ、同時に所定量の安定剤を均一に混合して、その後乾燥す

ボリプロピレン含有量が50%以上の共重合体等が例示される。

成形に際しては、一般に用いられている成形加工法が広く適用でき、必要に応じて顎料、フィラー、帶電防止剤、発泡剤、滑剤、可塑剤、架橋剤等、従来公知の添加剤を適宜配合することができる。

更に、本発明に係る安定化されたDBS類は、ゲル化剤としてはもとより、粘度調整剤、緩衝剤、タレ止め防止剤、油水分離剤、凝集剤等として機能し、接着剤、塗料、樹脂の改質、芳香剤、水処理剤、流出油の固化・回収、香料、化粧料、土木、建材、潤滑剤、防錆剤、農薬、医薬、医薬外製品、燃料、インキ、糊等、従来の製品が用いられてきた分野において同様に適用される。

[実施例]

以下、実施例を掲げ、本発明を詳しく説明する。
 実施例1

1,3:2,4-ビス(メチルベンジリデン)ソルビトール(以下、「Me-DBS」と略称する。)

10gをシクロヘキサン／アセトン(8/2:容量基準)混合溶媒150ml中に分散させ、これに、ステアリン酸ナトリウム4500ppm及びヒンダードフェノール(Irganox 1010:チバガイギー社製)500ppm相当量を添加し、攪拌した後、加温して当該溶媒を蒸発除去した。

(1) このものを窒素雰囲気下、260°Cで2分間加熱したときに発生するアルデヒド量を、アセトンで抽出した後、GLCにより分析したところ15ppmであった。

(2) 上記処理物をポリプロピレン樹脂100重量部に対し、0.2重量部添加し、二軸ラボラストミルを用いて230°Cで5分間溶融混合して押し出し、厚み0.5mmのシートを空冷法により調製した。

得られたシート10gを200mlの密栓付瓶に投入し、50°C×2時間後に臭気の程度を以下の方針により評価した。

即ち、5名の評価者が臭気の程度の少ない順に1~3点を付与し、その合計点が5~7点の場合

シートを調製したところ、アルデヒド特有の臭気を認めた。この場合、組成物としては樹脂が大部分であるため、樹脂の熱劣化は抑制できてもMe-DBS自体の分解は抑制しきれなかったものと考えられる。

[発明の効果]

本発明に係るDBS類は、安定剤の添加が少量であるにもかかわらず、加熱しても着色が少なく、かつ分解によるアルデヒドの発生が抑制され、非常に安定なものである。そのため、例えばこのものを核剤として適用した場合、樹脂を成形するに際して臭気を大幅に抑制できるため作業環境が改善され、かつ色ムラのない成形品を得ることができる。

(以下余白)

を○、10点以上を×とした。

判定の結果、Me-DBSの分解に起因する臭気は大幅に抑制されていた。

実施例2~9

種々の安定剤を適用し実施例1に準じて得た安定化DBS類の熱安定性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

ここで、Et-DBSとはDBSのエチル置換体の、C₂-DBSとはDBSのクロル置換体の夫々略称である。

比較例1

安定剤としてステアリン酸カルシウムをDBS類に対して5000ppm添加し、無溶媒で150°Cの温度条件下で混合して得られた試料を用いて、その発生する臭気の度合を実施例1に準じて評価した。得られた結果を第1表に示す。

比較例2

ポリプロピレン樹脂100重量部に対し、Me-DBSO.2重量部及びステアリン酸ナトリウム0.1重量部を夫々添加し、実施例1に準じて

DBS類の組成	安定剤	成形時の 臭気の度合		実施例1
		醛類と混合(対DBS類:ppm)	発生量(ppm)	
Me-DBS	ステアリン酸ナトリウム(4,500) イルガノックス1010(500)	15	○	
2	安息香酸カリウム(2,000) BHA(1,000)	10	○	
3	オレイン酸カリウム(5,000)	13	○	
4	コハク酸ナトリウム(5,000)	20	○	
5	イルガノックス1010(2,000)	20	○	
6	2,4-dHMPt(2,000) 非対称DBS	15	○	
7	Et-DBS	25	○	
8	C ₂ -DBS	30	○	
9	DBS	35	○	
比較例1	Me-DBS ステアリン酸カルシウム(5,000)	830	×	